

## Agyagásványok és talajok kationkicszerelő kapacitásának meghatározása izotópindikációs módszerrel és összehasonlító értékelése

RÉDLY LÁSZLÓNÉ és DARAB KATALIN

*MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete, és  
Országos Mezőgazdasági Minőségvizsgáló Intézet, Budapest*

A talaj adszorpciójával kapcsolatos egyik legfontosabb jellemző érték a kationkicszerelő kapacitás, melyen egységnyi (általában 100 g) talaj által adszorbeált és megé-ben kifejezett összes kation mennyiségét értjük.

Századunk első évtizedeiben, a talajadszorpció kutatásának kezdeti szakaszában, általában semleges kémhatású talajok alkáli vagy alkáli földfém kationok sóival való kezelése után úgy találták, hogy a legtöbb talaj egy bizonyos kationkicszerelő kapacitással rendelkezik, melynek értéke független a vele érintkező oldattól, kationjának milyenségétől. Már ekkor is észrevették azonban, hogy egyes savanyú kémhatású és sok szervesanyagot tartalmazó talajok ez alól kivételek, kationkicszerelő kapacitásuk nagymértékben függött pl. a kezelésre használt oldat pH-jától [31, 36]. Az 1920-as évektől kezdve, amikor a korszerű kémiai és elektrokémiai módszerek mindinkább tért hódítottak a talajkémiai kutatásokban, sok, eddig fel nem tárt összefüggésre derült fény a talajok kationkicszerelő tulajdonságaival kapcsolatban.

BRADFELD [cit. 19] 1922 és 1925 között végzett kísérletei jelentették az agyagok és talajok elektrokémiai vizsgálatának kezdetét. Ezekből kiderült, hogy savanyú agyagok gyenge savak oldataihoz hasonlóan viselkedtek, lúggal jól definiált végpontig titrálhatók, és a titrálás folyamán bekövetkező pH és vezetőképesség változás segítségével az agyagok különböző reakciófolyamatait tudták megmagyarázni. Megállapították továbbá a talajrészecskék amfotér jellegét. Az elektroforézis vizsgálatok szerint e részecskék izoelektromos pontja erősen savas tartományba esik, közönséges körülmények között általában negatív töltésfelesleggel rendelkeznek. A talaj szervesanyaga a preparátumok potenciometrikus titrálása szerint erős pufferképességet mutat, ez kiterjed a lúgos tartomány egy részére is, kationkicszerelő kapacitása nagymértékben a közeg pH-jától függ [20].

A talajokban előforduló főbb agyagásványok közül MEHLICH vizsgálatai szerint [21] a 2 : 1 rétegrács típusú agyagásványok 7 pH értéken általában telítettek voltak, kationkicszerelő kapacitásuk a pH-tól független volt, míg az 1 : 1 típusú agyagásványok 7 pH értéken még csak 60–90%-os telítettséget mutattak, teljes telítettségük csak 8–10 pH értéken következett be. Potenciometrikus titrálási görbéjükön az inflexió pontok helye változott. A kicszerelő kapacitás értékének pH függését egyes szerzők [12] a kicszerelhető  $H^+$  ionok

menyiségével, illetve a talaj telítettségével hozták összefüggésbe. Későbbi ilyen irányú kutatások azonban nem tudták a két említett érték között korrelációt kimutatni [22]. Hasonló kísérletek támasztották alá GEDROIC [9] klaszikus kísérleteinek megállapításait a talajjal érintkező oldat ionos összetételének a kationkicszerélő kapacitás számszerű értékére gyakorolt befolyásával kapcsolatban. Felismerték ezidőben azt is, hogy a talajrészecskék felaprózottsága, illetve a kolloid frakció mennyisége, a szervesetlen részben a  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  aránya szintén hatással van a fenti érték nagyságára [4, 11, 20].

A felületek fizikai-kémiai kutatásának nagymértékű fejlődése, valamint a kolloidikai vizsgálatok mellett, a korszerű, műszeres (Rtg. elektronmikroszkóp, DTA) módszereknek az agyagok finomszerkezetének kutatásában történő nagyobb arányú térhódítása lehetővé tette a fenti jelenségek részletesebb magyarázatát. A negyvenes évektől kezdve, e módszerek segítségével vált ismertté, milyen további tényezők azok, amelyek a talaj által kicserélhető formában megkötött kationok mennyiségét megszabják. Ilyenek pl.: egyes kationok, illetve anionok esetleges megkötődése, melyet a különböző meghatározási módszerek kísérleti körülményei jobban vagy kevésbé befolyásolnak [30]. Geometriai gátló tényezők, melyek a talajrészecskék felületén levő és kicserélődési adszorpcióra képes ún. aktív helyeket lekötik [19], különböző nagyságú, nem elektromos jellegű adszorpciós erők stb. Vizsgálták a talaj szilárd fázisát alkotó különböző anyagok felületi töltéseinek milyenségét, valamint azon tényezők érvényesülésének valószínűségét, melyek a különböző felületi töltéseken végbemenő ionszerezefolyamatokat befolyásolják (ionszubsztitúció, hidrolízis, diszociáció) [34, 35].

A talaj fizikai-kémiai kutatások jelenlegi állása szerint tehát a talaj kationkicszerélő kapacitását, a szilárd fázist mint adszorbenst alkotó anyagok felületi töltéseinek mennyisége és tulajdonságai szabják meg, számszerű értékét pedig a vele érintkező oldat egyes tulajdonságai befolyásolják.

Mint ismeretes, a talaj szilárd részecskéinek, különösen az adszorpciós szempontjából legaktívabb kolloidfrakciónak a felületén poláros adszorpcióra képes ún. „aktív helyek” vannak, melyek ellentétes töltésű ionokat kicserélhető formában megköthetnek.

### 1. Agyagásványok

Fölös negatív töltés felületükön lényegében két módon keletkezhet.

a) Izomorf ionszubsztitúcióval, azaz a szilikátváz tetraeder vagy oktaederrácsán a  $\text{Si}^{4+}$  vagy  $\text{Al}^{3+}$  ionoknak alacsonyabb vegyértékű ionokkal való helyettesítése útján. E töltések nagysága független a közeg pH-jától, ezért „állandó” töltésnek nevezzük.

b) Az anyagásványokat alkotó alumo szilikátváz tetraederei és oktaederei élének és csúcsainak törésfelületein disszociációra képes atomcsoportok alakulhatnak ki. (Pl.  $\text{SiOH-AlOH}$ )

Ezeknek disszociációját, azaz a kialakuló fölös negatív töltések számát a közeg pH-ja erősen befolyásolja, ezért e töltéseket „változó” vagy pH-tól függő töltéseknek nevezzük. A felületi töltések ilyen módon való megkülönböztetése és elnevezésük SCHOFIELD [34] nevéhez fűződik. Az egyes agyagásványok kationkicszerélő kapacitása az „állandó” és „változó” töltések mennyiségétől, a kétféle töltés arányától és hozzáférhetőségüktől, tehát a kristály külső és belső felületeinek arányától függ. A közép-európai talajokban az agyagásványok

közül leginkább az illit, a kaolinit és a montmorillonit fordul elő. A kaolinit kationkicszerelő kapacitása kristálytani felépítéséből kifolyóan kicsi. Főleg negatív töltések csak a rétegekre merőleges törésfelületeken alakulhatnak ki. A töltések nagyrészt függenek a pH-tól.

A montmorillonit típusú agyagásványok nagy kationkicszerelő kapacitással rendelkeznek. Ennek oka az, hogy felületükön sok „állandó” töltés van, melyet kristálytani felépítésükből, a rács-síkok nagyfokú tágulásából adódó nagy belső felületüknek köszönhetnek, a pH-tól függő töltésük mennyisége az állandókéhoz képest kicsi [10].

A csillámszerű agyagásványok (illit) szintén nagy „állandó” töltésfelesleggel rendelkeznek, de a rács-síkok tágulási képessége és ennek következtében az azokon elhelyezkedő töltések hozzáférhetősége a montmorillonitéhoz képest jóval kisebb.

A fentiekből következik, hogy a szemcsenagyság a montmorillonit típusú agyagásványoknál kevésbé befolyásolja a kationcserélődési kapacitás értékét, mint pl. az illit típusúaknál [16].

A különböző töltések aránya függ az agyagásvány származási helyétől is. PRATT és HOLOWAYSCHUK, pl. különböző pH-jú oldatokkal végzett kationkicszerelő kapacitás meghatározás folyamán nagyobb pH-n számottevően nagyobb kapacitás értéket kaptak egyes amerikai montmorillonitokon [22, 23]. COLEMAN és munkatársai szerint [6] a kétféle töltés aránya más lehet tiszta agyagásványokon és talajok agyagfrakciójában, sőt függ egyes esetekben a talajtípustól és egy talajszelvényen belül szintenként is változhat [31].

## 2. Amorf kónasav és fémhidroxidok

A talaj amorf vegyületeinek vizsgálata még nem teljesen kialakult, szerkezeti felépítésük az adszorpció szempontjából még kevésbé ismert és adszorpciójuk jellege több tényezőtől függ. Adszorpciós képességük jelentősége ismert, s ebben mind elektrosztatikus, mind van der Waals f. erők szerepet játsznak. Pozitív és negatív töltésekkel is rendelkeznek, izoelektromos pontjuk aránylag magasan, 5–6 pH értékek között fekszik, töltéseik függenek a pH-tól. Előbbiekből következően tehát különösen magas pH-jú közegben befolyásolhatják a kationkicszerelő kapacitás értékét [39].

## 3. Szervesanyag

Az adszorpció szempontjából igen fontosak az elágazó láncszerű humuszkolloidok. Jelentős belső felülettel rendelkeznek. Felületükön pozitív és negatív töltésű „aktív helyek” egyaránt találhatók. A kation adszorpció főleg a karboxil és a fenolos hidroxil csoportoknál disszociáló  $H^+$  ion helyén történik. Negatív töltésfelesleggel rendelkeznek, a töltések pH függőek, de nagyságukat ezenkívül más tényezők is befolyásolják. Ilyen pl. a humuszkolloidot alkotó szervesanyag összetétele és lebomlási foka [14], valamint a talajban jelenlévő agyagfrakció mennyisége [cit. 33].

### *A talaj kationkicszerelő kapacitásának meghatározására szolgáló módszerek*

A klasszikus meghatározási módszerek elvét a kolloidika törvényei szabják meg. Lényegük általában az, hogy a talaj adszorbeált kationjait olyan sóoldattal szorítják ki, amelynek kationja a talajban nem, vagy csak kis mennyi-

ségben fordul elő (pl.  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ). A kiszorítás vagy a sóoldattal történő átmosással, vagy szuszpenziókészítés útján való telítéssel történik. Az egyensúly beállása, majd a fölös sómennyiség kimosása után egy másik kationt tartalmazó sóoldattal az első kiszorítják a talajrészecskék felületéről és annak mennyiségét mérik az oldatban. Számos ionpárt felhasználó módszerekkel kapott eredmények szerint a két szereplő ion milyensége több tényezőn keresztül befolyásolja a kationcserélő kapacitás számszerű értékét. A meghatározási módszerek kidolgozói általában arra törekedtek, hogy lehetőleg a maximális kicserélhető kationmennyiségét határozzák meg. A meghatározás pontosságát néhány módszer azzal növelte, hogy egy meghatározott pH értékre pufferolt kicserélő és kiszorító oldatot alkalmazott [20].

A talajjal érintkező kicserélő elektrolitoldatnak azonban nemcsak a pH-ja [38], hanem koncentrációja, a szilárd- és folyadékfázis aránya, valamint ionos összetétele is befolyásolja a telítési egyensúlyt, tehát a kationkicserélő kapacitás mért mértékét. Ez a tény már régóta ismert a talajkutatók körében és különböző magyarázatát adták. Azt, hogy pl. kétértékű kationt tartalmazó kicserélő (telítő) oldat alkalmazása esetén egyébként azonos körülmények között sok esetben nagyobb kationkicserélő kapacitást mértek, mint egyértékű kationnal való telítés útján, egyes kutatók a kétértékű gyenge bázist képző kation esetén bázisos sók adszorbeálódásával [4], illetve nem teljesen disszociáló alkálifémhidroxidok adszorpciójával magyarázzák [2, 5]. Más szerzők az egyértékű kationok közül a  $\text{NH}_4^+$  adszorpcióját vizsgálva arra a következtetésre jutottak, hogy a  $\text{NH}_4^+$  iont tartalmazó kiszorító oldatot használó módszerekkel kapott, viszonylag alacsony kicserélő kapacitásértékek oka nem annyira a  $\text{NH}_4^+$  ion megkötődésében [22], inkább a talaj telítése utáni alkoholos sókimosáskor fellépő, oldható szerves ammóniumvegyületek keletkezésével kapcsolatos ammóniavesztésnek tulajdonítható [24].

Ugyancsak a meghatározásokkal kapcsolatos technikai nehézségek közé tartozik a fölös só kimosásakor fellépő esetleges ún. „sóvisszatartás” is, melynek mértéke szintén a talaj összetételétől függ [27]. Ennek kiküszöbölésére különböző, általában alkohol jellegű szerves oldószer használatát ajánlja a szakirodalom [27].

Az ötvenes évek folyamán jelentek meg a szakirodalomban közlemények olyan módszerekről, melyek csak egy sóoldatot használnak a meghatározáshoz. E sóoldat kationjaival telítik a talajt, majd az oldat kationja radioaktív izotóp-jának szilárd- és folyadékfázis közötti megoszlásából számítják a kationkicserélő kapacitás értékét. Először BORLAND és REITEMEIER használták e módszert  $\text{Ca}^{2+}$  ionokkal telített talajok kationkicserélő kapacitásának meghatározására  $^{45}\text{Ca}$  izotóppal, később BLUME—SMITH, majd RÜDKIJ és munkatársai fejlesztették tovább az eljárást [1, 3, 29]. Ezzel a módszerrel az ún. „labilis” ionmennyiség mérhető, mely egy adott időn belül egyensúlyba jut az oldattal. A kicserélődési egyensúly aránylag rövid idő alatt (néhány óra) beáll. Ha a két fázist ennyi idő eltelte után választjuk szét, elkerüljük más, lassabb folyamatok zavaró hatását. E módszer pontosságával és viszonylagos egyszerűségével az előbbieknél exaktabb kísérleti körülményeivel, a klasszikus módszerekkel szemben sok előnnyel bír [7, 8].

Az ismert meghatározási módszerek konvencionálisak, a mért kationkicserélő kapacitás értékek csak azonos kísérleti körülmények között reprodukálhatók és hasonlíthatók össze. Azok a kísérletek, melyek a kationkicserélő kapacitás, illetve a talaj telítettsége, a szervesanyag, az agyagfrakció meny-



nyisége és az agyagásványösszetétel közötti korrelációt regressziós analízissel próbálják matematikailag kifejezni [14, 32, 40], általában egyes földrajzi tájak különböző tulajdonságú talajai nagyszámú mintáinak vizsgálata alapján történtek és nem általánosíthatók.

Jelen munkánkban agyagásványokon, valamint szikes talajokon megpróbáltuk néhány klasszikus, valamint izotópmódszerrel kapott kationkicsérő kapacitásértékek összehasonlítását és értékelését a talajok egyes fizikai és kémiai tulajdonságainak ismeretében.

## Anyag és módszerek

### 1. Felhasznált agyagásványok

Modellanyagként elsősorban a már előző kísérleteinkhez [8] használt istenmezejei bentonit, ezenkívül füzérradványi illit és bonbolyi kaolinitet szolgált. A preparátumok ásványtanilag és kémiailag jól definiáltak. Ammóniumacetátos módszerrel meghatározott kationkicsérő kapacitásukat és  $\text{m}^2/\text{g}$ -ban kifejezett összes felületüket az 1. táblázatban közöljük.

Modellkísérleteinkhez használtuk ezenkívül istenmezejei bentonit és analitikai tisztaságú kvarehomok különböző arányú keverékét is.

### 2. Vizsgált talajok

Mind nehéz, mind könnyű mechanikai összetételű, 11 különböző típusú szikes talajszelvény A és B szintjéből vett mintákat vizsgáltuk.

A talajok típusát és néhány alap vizsgálati adatát, valamint mechanikai összetétel jellemzőit a 2. táblázatban közöljük.

1. táblázat

Agyagásványminták kationkicsérő kapacitása és  $\text{m}^2/\text{g}$ -ban kifejezett összes felülete

(1) Minta neve	(2) Kationkicsérő kapacitás $\text{mge}/100 \text{ g}$	(3) Összes felület $\text{m}^2/\text{g}$
a) Istenmezejei bentonit	81,0 (96,0) Mehlich módszerrel	732,5
b) Füzérradványi illit	26,3	138,4
c) Bonbolyi kaolinit	15,0	35,5

### 3. Összehasonlításra használt, kationkicsérő kapacitás meghatározására szolgáló módszerek

a) A hazai gyakorlatban általánosan használt Mehlich módszer. A kicsérő oldat 8,1 pH-ra beállított 0,1 M  $\text{BaCl}_2$  oldat. A fölös Ba só kimosása után, a Ba-al telített talaj adszorbeált Ba ionjait 7 pH-ra beállított 0,1 mólus  $\text{CaCl}_2$  oldattal szorítottuk ki.

b) Mind a hazai, mind a nemzetközi gyakorlatban nagyon elterjedt ammónium-acetátos módszer. A kationkicsérő kapacitás a talaj 8,2 pH-ra beállított n Na acetáttal való telítése, a fölös Na sók vizes-alkoholos kimosása és a megkötött  $\text{Na}^+$  ionok 7 pH-jú n ammóniumacetáttal való kiszorítása útján határoztuk meg [28].

c) Az oldat pH-jának a mért kationkicsérő kapacitásra gyakorolt hatását a következőképpen vizsgáltuk: A Mehlich módszerrel használt 0,2 N  $\text{BaCl}_2$  oldatot különböző pH értékekre állítottuk be, 7–9,5-ig. A meghatározás menete és a többi kísérleti körülmény az eredeti módszerével minden esetben azonos volt.

### 4. Izotópinkációs módszer alkalmazása a kationkicsérő kapacitás meghatározására

Egy kationnal telített agyagásványok és talajok kationkicsérő kapacitását egyensúlyi oldatuk izotópelemzése útján, RÜDKIJ, JANOVSKÁJA és ORLOVA módszer alapján határoztuk meg [29].

## 2. táblázat

## Különböző típusú szikes talajok néhány alapvizsgálati adata és mechanikai összetétel jellemzője

(1) Mintavétel helye, szelvény szám, talajtípus	(2) Szirtmélység cm	pH (H <sub>2</sub> O)	(3) Fizikai homok Fizikai agyag	CaCO <sub>3</sub> %	(4) Összes só %	(5) Humusz %
a) Apaj M—1. szoloncsák.	0—4	9,0	7,04	9,63	1,20	1,25
	4—16	8,9	2,73	13,32	0,45	0,79
	16—29	8,9	2,43	21,52	0,17	0,60
a) Újfehértó 1. szoloncsák.	0—2	8,9	5,76	14,02	0,19	1,44
	5—15	8,6	3,09	23,49	0,42	0,96
	35—45	9,7	2,89	27,05	1,07	0,75
b) Sóstó- 1. szoloncsák szolonyec.	0—5	8,5	5,75	6,95	—	3,64
	5—10	9,1	4,64	5,11	—	2,93
	10—20	8,8	6,65	5,11	—	2,69
b) Szilas 3. szoloncsák szolonyec.	0—2	9,75	8,95	1,04	1,85	1,21
	4—15	9,80	4,19	1,04	1,40	0,83
	18—22	9,70	3,93	1,24	0,90	0,38
b) Kunszentmiklós M—2. szoloncsák szolonyec.	0—3	7,90	2,10	13,64	0,05	3,97
	3—14	8,90	0,74	17,83	0,26	1,37
	14—26	9,0	1,03	16,30	0,60	0,80
c) Apaj M—3. karbonátos szoloncsá- kos kérges réti szolo- nyec.	0—3	7,9	1,56	11,12	0,07	4,52
	3—14	9,0	1,80	16,48	0,42	2,46
	14—27	9,2	1,05	38,32	0,80	1,22
d) Hortobágy 2. szologyos kérges réti szolonyec.	0—3	6,32	1,17	—	0,078	3,75
	3—13	7,80	0,77	—	0,45	2,61
	13—18	8,28	0,78	—	0,88	1,83
d) Püspökladány M—4. szologyos kérges réti szolonyec.	0—3	6,1	1,92	—	0,04	5,87
	3—15	7,9	0,79	—	0,41	2,22
	15—28	8,3	0,59	—	0,68	1,53
e) Püspökladány M—5. sztyeppesedő mély réti szolonyec.	0—10	5,6	1,26	—	—	6,10
	10—21	6,0	1,21	—	0,03	3,19
	21—35	8,0	0,79	—	0,22	2,86
f) Püspökladány M—6. szolonyeces réti talaj.	0—12	7,7	1,81	—	0,03	2,304
	10—20	7,7	1,64	—	0,03	1,638
	20—35	8,4	1,23	—	0,04	1,755
f) Palotás — 1. szolonyeces réti talaj.	0—6	5,68	0,39	—	—	4,74
	6—15	5,60	0,37	—	—	3,23
	20—30	6,60	0,22	—	—	3,99

## a) Előkészítés

A meghatározásra az agyagásványt vagy talajt a telítésre használt kationtól függetlenül (esetünkben ez  $\text{Ca}^{2+}$ , ill.  $\text{Na}^{+}$  volt) n  $\text{CaCl}_2$ , illetve n  $\text{NaCl}$  oldattal 1 : 10 arányú ismételt kezeléssel telítettük. A telítés után a talajokból és agyagásványokból vízes és 50%-os alkoholos kimosással a fölös sót eltávolítottuk. A szuszpenziók pH-ja 6—7,5 között volt. Mivel a kationcserélő kapacitás értéke függ az előkészítés módjától is, egyik kísérlet sorozatunkban néhány agyagásvány mintát összehasonlítás céljából először H-agyagásvánnyá alakítottunk, majd NaOH-val telítettük (11,5 pH-ig). A fölös NaOH-t vízzel, alkohollal 7 pH-ig kimostuk.

Az anyagokat 80 °C-on megszáritottuk, őröltük és megszittaltuk. Az így elkészített modelleket várható kationcserélő kapacitásuktól függően olyan koncentrációjú  $\text{CaCl}_2$ ,

illetve NaCl oldatokkal hoztuk egyensúlyba, hogy a  $^{45}\text{Ca}$ , illetve  $^{24}\text{Na}$  izotóp várható megoszlása a szuszpenzió szilárd- és folyadékfázisa között közel 1 : 1 legyen. Ez a koncentráció talajoknál kb. 0,02 n, agyagásványoknál 0,01 n és 0,1 n között volt. A szilárd és folyadékfázis arányát 1 : 10-re, egyes esetekben 1 : 100-ra állítottuk be.

b) Az izotópjelzés módja

A fent leírt rendszereket előző kísérleteinkhez hasonlóan [8]  $^{24}\text{Na}$  vagy  $^{45}\text{Ca}$  izotópot tartalmazó, az egyensúlyi oldatának megfelelő koncentrációjú NaCl vagy  $\text{CaCl}_2$  oldattal jeleztük. A vizsgálatoknál egy-egy szuszpenzió minta térfogata 25–50 ml volt. A mintákhoz adott  $^{24}\text{Na}$  mennyisége a kísérlet beállításakor kb. 30  $\mu\text{Ci}$ , a  $^{45}\text{Ca}$  mennyisége 2,5  $\mu\text{Ci}$  volt.

c) A szilárd- és folyadékfázis elválasztása

A 1 : 100 szilárd-folyadékfázis arányú szuszpenzióknál a két fázis elválasztását dialízissel végeztük. A dialízis ideje 48 óra volt. Az 1 : 10 szilárd-folyadék arányú rendszereknél az elválasztás rázás és egy napi állás után centrifugálással történt.

d) Az egyensúlyi oldatok aktivitásának és kémiai összetételének meghatározása

A jelzésre használt izotóp törzsolat, valamint az egyensúlyi oldatok  $^{24}\text{Na}$  aktivitását folyadékalakban mértük, 0,5 vagy 1 ml oldatból. A méréshez EKCO N 618 A típusú TI-al aktivált NaJ kristály foszforral ellátott szcintillációs mérőfejet használtunk. Az imp/100 sec-ra megadott aktivitásértékek szórása egy-egy mintánál általában 200 imp volt, ami 10 000 impulzus körüli beütésszámoknál  $\sim 2\%$ . A  $^{45}\text{Ca}$  aktivitását folyadék-szcintillációs módszerrel mértük. A szcintillációs folyadék 2,5 diphenyloxazol (PPO) 3 ezrelékes toluolos oldatának és abszolút alkoholnak 5 : 4 arányú elegye volt. A méréshez EKCO N 664 típusú szcintillációs mérőfejet használtunk. Az aktivitást folyadékalakban mértük, 0,25 ml oldatnak 9 ml szcintillátorfolyadékhoz való adagolása után. Az aktivitásmérésnél hibaforrást jelentett a mérőedényké  $^{45}\text{Ca}$  adszorpciója. Ezt úgy küszöböltük ki, hogy az aktivitásmérés a mérendő oldatnak edénybe helyezése után 15 percen belül történt. Ezen időn belül tapasztalataink szerint az edény  $\text{Ca}^{45}$  adszorpciója által okozott hiba elhanyagolható volt. Az aktivitás értékek szórása ez esetben szintén 2% körül volt. Az egyensúlyi oldatok pH értékét üvegelektóddal mértük,  $\text{Ca}^{2+}$  koncentrációjukat komplexometriás módszerrel határoztuk meg, 5–10 ml oldat titrálásával 0,01 mólos Komplexon III oldattal. A  $\text{Na}^+$  koncentrációt az izotóp lebomlása után lángfotométerrel mértük.

e) A kapott adatokból a kationcserélő kapacitás értékét a következőképpen számítottuk (pl. Ca esetében):

$$\text{Kationcserélő kapacitás} = V_a \left( \frac{C_a^x}{C_e^x} C_e - C_a \right) - V_0 C_0$$

$V_a$ = aktív jelző oldat térfogata ml	$C_0$ = az oldat eredeti koncentrációja mgé/ml
$C_a$ = aktív jelző oldat koncentrációja mgé/ml	$C_a^x$ = a jelző oldat aktivitása imp/100 sec/ml
$C_e$ = az egyensúlyi oldat koncentrációja a jelzés után, mgé/ml	$C_e^x$ = az egyensúlyi oldat aktivitása imp/100 sec/ml
$V_0$ = a szuszpenzió eredeti térfogata ml	

### Az eredmények ismertetése

1. Bentonit és különböző típusú szikes talajok kationcserélő kapacitásának meghatározása  $\text{BaCl}_2$  oldattal (módosított MEHLICH módszerrel), valamint ammóniumacetátos módszerrel.

A MEHLICH módszer alapján különböző pH-jú kezelő oldattal meghatározott kationcserélő kapacitásértékek az oldat pH-jának emelkedésével együtt nőttek. A meghatározásnál szokásos 8,1 pH-n, a kapacitás érték 10 mgé-vel volt magasabb, mint 7,0 pH-n.

## 3. táblázat

Istenmezejei bentonit kationcserélő kapacitása a telítő  
BaCl<sub>2</sub>-oldat pH-jának függvényében\*

a) BaCl <sub>2</sub> oldat beállított pH-ja	7,0	7,5	8,1	8,5	9,0	9,5
b) Kilúgzás után kapott pH	6,9	7,4	8,1	8,3	8,8	9,3
c) Kationcserélő kapacitás mg-e/100 g	96,88	99,37	106,56	109,06	113,43	105,93

\* A meghatározás módosított Mehlich módszerrel történt.

Mind a bentonit, mind az általunk vizsgált különböző típusú szikes talajok esetén a MEHLICH módszerrel meghatározott kicserélő kapacitásértékek a palotási, igen nehéz mechanikai összetételű talajminták kivételével minden esetben nagyobbak, mint az ammóniumacetátos, illetve izotóphígításos módszerrel mért értékek (4. táblázat).

A MEHLICH módszerrel kapott adatok a talaj mechanikai összetételét figyelembe véve a legtöbb esetben túl magasak. Ezt tükrözi az is, ha kiszámítjuk a 100 g fizikai agyagra vonatkoztatott és a humusz mennyiségével korrigált értékeket és figyelembe vesszük azt, hogy az Alföld talajainak túlnyomó része mikroásványtani összetételét tekintve illites jellegű. A két összehasonlításra kerülő módszernél a telítő oldatok (BaCl<sub>2</sub>, illetve Na acetát) pH-ja és a kiszorító oldatok (CaCl<sub>2</sub>, illetve NH<sub>4</sub> acetát) pH-ja közel azonos. A MEHLICH módszer következetesen kétértékű kationokat (Ba<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) használ, míg az ammóniumacetátos következetesen egyértékűeket (Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). A jelenség okát abban látjuk, hogy a két módszerrel különböző vegyértékű kationok szerepelnek, melyek lúgos tartományban eltérő módon viselkednek. A telítő és kiszorító oldatok kationjának vegyértéke a talajok mért kationcserélő kapacitásértékeit befolyásolja. Irodalmi adatok alapján ismert, hogy ha agyagásványok és talajok agyagfrakciójának vizsgálata során kétértékű ionokat tartalmazó sóoldatokat használunk kiszorításra, nagyobb kationcserélő kapacitásértékeket kapunk, mint egyértékű kationokat tartalmazó sóoldatokkal [11, 12, 22]. Először BOWER és TRUOG [2] kísérelték meg a jelenségnek a telítő oldat kationja vegyértékkülönbségével való magyarázatát. Úgy találták kísérleteik folyamán, hogy a kétértékű kationnal képzett lúg erősségének csökkenésével nő az egyértékű, illetve a kétértékű kationokat használó módszerekkel kapott eredmények közti különbség. Miután az egyértékűekkel történő telítés után kapott értékek tapasztalataik szerint jól egyeztek a potenciometrikus titrálással kapott telítés értékekkel, feltételezték, hogy a gyenge bázist képző kétértékű kationok bázisos sók alakjában is megkötődhetnek az agyagásvány-részek felületén, ami a kationcserélő kapacitás számszerű értékét megnöveli.

A legújabb irodalmi adatok közül említésre méltóak ezzel kapcsolatban CARLSON és OVERSTREET [5] megállapításai. A szerzők egy és kétértékű kationok adszorpcióját tanulmányozták egyensúlyi rendszerekben a pH függvényében bentoniton. Vizsgálataik során úgy találták, hogy a kétértékű kationokkal telített agyagásvány a teljes telítettséget már 7 pH értéken eléri, 8 pH-n az adszorbeált kationok mennyisége a telítettségi értéknél már jóval nagyobb. 9 pH értéknél pl. az adszorbeált Mg<sup>2+</sup> ion mennyisége 32, az adszorbeált Ca<sup>2+</sup> mennyisége 17%-kal több, mint 7 pH-n. Mivel a kísérlet folyamán kizárták az

esetleges sóviasszatartás lehetőségét, a jelenségre azt a magyarázatot találták, hogy nem teljesen disszociáló fémhidroxidok kötődnek meg az adszorbens felületén. A Ca adszorpciós izotermájának vizsgálatakor kimérték azt, hogy 9,1 pH-n a  $\text{Ca}^{2+}/\text{CaOH}^+$  arány az adszorbens felületén 4,12, az oldatban pedig 2500 volt. Ha tehát ezek az ionok adszorbeálódhatnak és vizes alkoholos mosáskor hidrolízisük nem teljesen megy végbe, 7-nél nagyobb pH értékű közegben

## 4. táblázat

Különböző típusú és mechanikai összetételű szikes talajok izotópindikációs módszerrel meghatározott kationkicszerelő kapacitása és összehasonlító értékelése

(1)  Mintavétel helye, szelvény száma, és talajtípus	(2)  Színtmélység cm	(3)  Mehlich mód- szerrel		(4)  Ammonacetátos módszerrel		(5)  Izotóphígításos módszerrel	
		talaj	fizikai agyag <sup>a</sup>	talaj	fizikai agyag <sup>a</sup>	talaj	fizikai agyag <sup>a</sup>
		mg. e. é./100 g					
Apaj M—1.	0— 4	32,41	269,5	28,04	252,40	8,73	81,30
a) szoloncsák	4—16	30,51	127,8	10,65	47,07	17,40	67,22
	16—29	55,93	218,7	11,08	44,65	12,45	43,94
Újfehértó	0— 2			10,65	55,48	14,76	76,90
a) szoloncsák	5—15			21,30	86,63	12,61	51,40
	35—45			12,98	60,50	18,16	64,64
Sóstó 1.	0— 5			16,20	38,48	12,88	30,52
b) szoloncsák	5—10			16,07	80,84	19,30	97,08
szolonyec	10—20			15,30	110,16	26,70	206,64
Szilás 3.	0— 2			8,83	70,94	11,11	89,44
b) szoloncsák	4—15			12,51	46,66	12,60	46,98
szolonyec	18—22			12,24	55,88	10,95	45,65
Kunszentmiklós M—2.	0— 3	19,93	44,50	12,83	18,13	18,38	38,70
b) szoloncsák	3—14	27,27	54,30	15,00	26,78	17,31	32,08
szolonyec	14—26	37,42	89,20	32,82	77,49	17,06	42,40
Apaj M—3.	0— 3	27,15	53,53	16,08	20,77	17,20	24,04
c) karbonátos szolon- csákos kérges réti szolonyec	3—14	38,74	116,00	17,60	43,50	17,35	42,63
	14—26	58,47	143,00	14,34	40,10	19,67	76,68
Hortobágy — 2.	0— 8	25,00	38,15	19,80	26,81	9,92	13,43
d) szologyos kérges réti szolonyec.	3—13	33,00	49,76	25,22	35,79	24,21	34,13
	13—18	35,40	57,02	32,06	51,13		
Püspökladány M—4.	0— 3	34,88	64,70	25,94	38,18	8,99	
d) szologyos kérges réti szolonyec	3—15	37,40	60,37	18,69	26,07	22,35	32,77
	15—28	38,40	57,59	24,13	34,14	28,52	41,45
Püspökladány M—5.	0—10					15,15	6,82
e) sztyeppesedő mély, réti szolonyec	10—21					23,59	38,99
						35,48	55,56
Püspökladány M—6.	0—10	34,88	86,88	25,94	61,72	19,71	43,34
f) szolonyeces	10—20	37,40	92,48	18,69	41,78	20,54	46,79
réti talaj	20—35	38,70	81,99	24,23	48,05	27,95	56,97
Palotás — 1.	0— 6	26,03	23,67	33,69	34,62	27,61	24,07
f) szolonyeces	6—15	29,37	32,30	36,95	42,48	26,32	24,88
réti talaj	20—30	34,62	33,83	41,59	42,60	36,59	37,54

\* Az adatokat a fizikai agyag mennyiség 100 g-jára számítottuk és a humusz mennyiségét figyelembe véve korrigáltuk az értékeket. A humusz kationkicszerelő kapacitását a számításnál 200 mg-e/100 g-nak vettük.



megnövekedett kationkicserélődési kapacitásértéket kaphatunk. Mivel főleg semleges és lúgos tartományban lejátszódó kationcserélfolyamatoknál ezen adszorpció szerepe nem elhanyagolható, ilyen esetekben vitatható a kétértékű kationt telítő kationként használó meghatározási módszerek létjogosultsága.

2. Kationkicserélődési kapacitás meghatározása  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Na}^{+}$ -al telített agyag-ásvány és különböző típusú szikes talajok kicserélhető  $\text{Ca}^{2+}$  ionjainak izotóphígítási módszerrel mért értékei alapján

a)  $\text{CaCl}_2$  oldat segítségével  $\text{Ca}^{2+}$  ionnal telített bentonitból analitikai tisztaságú kvarchomokkal különböző arányban történő homogén összekeverés útján keverékeket állítottunk össze, melyben a bentonit részaránya 10%-tól 100%-ig változott. E keverékeket, mint az a 5. táblázatban látható, különböző koncentrációjú  $^{45}\text{Ca}$ -el jelzett  $\text{CaCl}_2$  oldatokkal hoztuk egyensúlyba. 1 : 10

5. táblázat

$\text{Ca}^{2+}$  illetve  $\text{Na}^{+}$  ionnal előzetesen telített bentonit-homok keverékek izotóphígítási módszerrel meghatározott kicserélhető  $\text{Ca}^{2+}$  illetve kicserélhető  $\text{Na}^{+}$  tartalma. (kationkicserélő kapacitás)

(1)	(2)	pH		(3)					
				Kationkicserélő kapacitás megc					
		Keverékekben levő bentonit %-os mennyisége	Meghatározáshoz használt CaCl <sub>2</sub> ill. NaCl aktív oldat ion erősség mól/l	CaCl <sub>2</sub>	NaCl	100 g keverékre	100 g bentonitra		
						számítva			
				Ca-telítés	Na-telítés	Ca-telítés	Na-telítés		
100	0,102	7,3	7,8	82,42	60,90	82,42	60,90		
75	0,102	7,4	7,8	60,13	46,36	79,97	61,65		
50	0,051	7,4	7,9	41,40	32,79	82,80	65,60		
40	0,052	7,3	7,9	35,32	27,96	88,30	69,90		
30	0,051	7,4	7,9	25,65	18,48	85,41	61,53		
20	0,023	7,4	8,1	15,99	12,41	79,95	62,05		
10	0,022	7,4	8,0	7,90	5,77	78,98	57,50		

arányban. A centrifugálással való elválasztás, a jelző és egyensúlyi oldatok  $^{45}\text{Ca}$  aktivitásának és az utóbbiak  $\text{Ca}^{2+}$  ion koncentrációjának ismeretében számítottuk a keverékek kationkicserélő kapacitását. Ezek az értékek a bentonit %-os mennyiségével arányosan csökkentek, a 100 g bentonitra számított értékek egymás között, valamint az ammóniumacetátos módszerrel meghatározott értékkel hibahatáron belül egyeztek (5. táblázat, ill. 1. táblázat).

Vizsgálatokat végeztünk egyensúlyi rendszerekben Ca-bentonit, valamint Ca-bentonit és kvarchomok 1 : 1 arányú keverékével. Ezeket a keverékeket különböző koncentrációjú  $\text{CaCl}_2$  oldatokkal hoztuk egyensúlyba (8. táblázat). A kapott adatok szerint a meghatározás szempontjából legelőnyösebb, ha a folyadékfázis koncentrációja olyan, hogy a  $^{45}\text{Ca}$  izotóp megoszlása a szilárd- és folyadékfázis között közel 1 : 1. Ezirányú tapasztalataink megegyeznek RIDKIJ és munkatársai [29] megállapításaival. Híg  $\text{CaCl}_2$ -oldat ( $< 0,02$  n) alkalmazása esetén, feltehetően az egyensúly lassú beállása miatt, kisebb kicserélő kapacitásértékeket kapunk. Tömény oldatok alkalmazása esetén a jelző oldatnak és az egyensúlyi oldatnak 1 ml-re számított aktivitása közötti különbség az izotóp megoszlásának a folyadékfázis felé való tolódása miatt kicsi, ez pedig a módszer pontosságát nagyban befolyásolja. Bentonitnál az optimális

6. táblázat

**Ca-bentonit, Na-bentonit és kvarchomokkal készített 1 : 1 arányú keverékek egyensúlyi szuszpenziójából meghatározott kationkicsérő kapacitás a folyadékfázis ( $\text{CaCl}_2$  illetve  $\text{NaCl}$  oldat) ionerőssége függvényében**

(1)  Egyen- súlyi CaCl <sub>2</sub> oldat 1 mol/l	(2) Izotóposan kicsérélhető Ca <sup>2+</sup> mgéé/100 g			(3)  Egyensúlyi NaCl oldat 1 mol/l	(4) Izotóposan kicsérélhető Na <sup>+</sup> mgéé/100g			(5)  Egyen- súlyi NaCl oldat 1 mol/l	(6) Izotóposan kicsérélhető Na <sup>+</sup> mgéé/100 g		
	(5)  Ca bentonit	(6) 1 : 1 arányú keverék			(7)  Na bentonit	(8) 1 : 1 arányú keverék			(7)  Na bentonit	(8) 1 : 1 arányú keverék	
		keve- rékre	bento- nitra			keve- rékre	bento- nitra			keve- rékre	bento- nitra
számítva			számítva			számítva					
Ø	60,01	33,65	66,30	—							
0,003	61,36	31,56	62,16	—							
0,008	62,61	33,82	67,64	—				0,005	84,76	33,78	77,50
0,023	77,42	40,83	81,66	0,031	51,45	27,23	54,46	0,007	74,87	42,17	84,30
0,047	82,23	39,33	78,66	0,056	52,87	20,86	59,72	0,010	—	47,10	94,20
0,095	78,47	39,99	79,98	0,109	60,67	27,26	54,52	0,025	109,50	41,42	82,84
								0,052	101,20	62,82	125,60

a) Szilárd = folyadékfázis arány 1 : 10 (elválasztás centrifugálással)

b) Szilárd = folyadékfázis arány 1 : 100 (elválasztás dialízissel)

$\text{CaCl}_2$  koncentráció 1 : 10 szilárd-folyadékfázis arány esetén 0,05–0,1 n, a bentonit és kvarchomok 1 : 1 arányú keverékénél 0,02–0,05 volt.

b)  $\text{Ca}^{2+}$  ionnal telített agyagásványokkal végzett fenti kísérleteket  $\text{Na}^+$ -mal telített agyagásvánnyal és ugyancsak bentonit és kvarchomok különböző arányú keverékeivel végeztük el. Ez utóbbi preparátumok kicsérő kapacitásértékei egyébként azonos kísérleti feltételek mellett jóval kisebbek, mint az előbbieket, mindenütt 70 mgé/100 g alatt maradnak, bentonit 1 : 1 arányú bentonit-kvarchomok keverékből készített egyensúlyi rendszerekben végzett kísérletekben pedig még a 60 mgé/100 g-os értéket sem éri el. (5., 6. táblázat.) Ugyanez a tendencia mutatkozott akkor, ha különböző talajok  $\text{Ca}^{2+}$ , illetve  $\text{Na}^+$  telítése után izotóphígításos módszerrel mértük a kationkicsérő kapacitás értékét (7. táblázat).

Főleg azon talajoknál mutatkozik nagy eltérés a kapacitásértékek között, melyek könnyű mechanikai összetételűek, kolloidfrakciójuk mennyisége kicsi (7. táblázat). Ez a sokszor nagy különbség nem vezethető vissza csupán a telítésre használt oldatok kationjának vegyértékkülönbségére. A jelenség okát az alábbi tényezőkben látjuk.

Az agyagásványok, illetve talajok  $\text{NaCl}$ -al való telítése, a fölös só eltávolítása és a szilárd- és folyadékfázis centrifugálással való elválasztása során felmerülő technikai nehézségek.

E folyamatok során az anyagok kolloidfrakciójának egy része a szuszpenzió folyadékfázisától nagy diszperzitása miatt centrifugálással nem választható el teljesen és az izotópmegoszlás látszólagosan a folyadékfázis felé tolódik el, így a kapott értékek kisebbek. Ha nagyobb szilárd-folyadékfázis arányt használunk és a két fázist dialízissel választjuk el, jóval nagyobb  $\text{Na}^+$ -telítettséget (kationkicsérő kapacitást) érünk el, amint azt az agyagásványok 1 : 100 arányú és 0,02–0,1 n koncentrációjú  $\text{NaCl}$  oldattal készített szuszpenziójának kapacitásértékei is mutatják (6. táblázat).

## 7. táblázat

**Ca<sup>2+</sup>, illetve Na<sup>+</sup>-ionnal előzetesen telített, különböző típusú szikes talajok kicserélhető Ca<sup>2+</sup>, illetve Na<sup>+</sup>-tartalma. (kationkicserélő kapacitás)**

(1)  Mintavétel helye szelvény szám, talajtípus, szint- mélység cm	(2)  Kolloid frakció <sup>2</sup> %	(3)  Egyensúlyi oldat ionerősség mól/l		(4)  Egyensúlyi oldat pH		(5)  Kationkicserélő kapacitás mgé/100 g			
						talajra		fizikai agyagra	
						számítva			
		CaCl <sub>2</sub>	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	NaCl	Ca- telítés	Na- telítés	Ca- telítés	Na- telítés
Kunszentmiklós M—2.									
b) szolonesák szolonyec									
0— 3	11,14	0,025	0,024	7,5	8,0	18,38	5,41	68,0	20,00
3—14	15,74	0,026	0,023	7,6	8,2	17,34	8,83	38,6	19,60
14—26	21,54	0,024	0,026	7,8	8,3	17,06	6,70	42,4	16,65
Apaj M—3.									
c) Karbonátos szolonesákos kérges réti szolonyec									
0— 3	11,23	0,025	0,025	7,7	7,9	17,20	8,74	50,7	25,65
3—14	18,36	0,024	0,025	7,8	8,4	17,35	13,37	59,50	45,90
14—27	16,59	0,023	0,023	7,6	8,2	19,67	6,99	84,90	30,20
27—37	11,95	0,022	0,026	7,5	8,4	12,98	7,83	—	—
Püspökladány M—4.									
d) szolonyos kérges réti szolonyec									
0— 3	11,92	0,025	0,027	6,6	7,7	8,99	8,56	26,60	25,40
3—15	33,81	0,025	0,029	7,5	7,6	22,34	24,40	40,90	44,60
15—28	40,60	0,028	0,027	7,5	8,1	28,52	23,97	46,40	38,90
Püspökladány M—5.									
e) sztyeppesedő mély, réti szolonyec									
0—10	24,51	0,021	0,025	7,3	7,1	15,15	13,97	35,00	32,28
10—21	25,34	0,025	0,029	7,1	7,1	23,59	22,40	53,40	50,70
21—35	37,26	0,021	0,030	7,1	7,7	35,48	28,89	66,20	53,90

\* az 1μ-nál kisebb részek mennyisége.

## 8. táblázat

**Különböző agyagásványok Na-preparátumainak kationkicserélő kapacitása az agyagásvány előkészítési módjának függvényében\***

(1) Agyagásvány Kezelési mód	(2) Bentonit		(3) Illit		(4) Kaolinit
	közvetlen NaCl oldattal telítve	H-bentoniton keresztül NaOH- val telítve	közvetlen NaCl oldattal telítve	H-illiten keresztül NaOH- val telítve	H-kaoliniten keresztül NaOH- val telítve
a) Egyensúlyi oldat Na <sup>+</sup> mgé/l	14,26	17,00	7,565	7,565	2,434
b) Kationkicserélő kapacitás	105,10	157,40	29,31	31,06	7,35

\* A meghatározás 1:100 szilárd = folyadék arányú szuszpenzióból dialízises elválasztás alkalmazásával történt.

A dialízissal és az arányok növelésével a nagyfokú duzzadásból eredő nehézségeket kiküszöbölhetjük, így lehetőség nyílik a Na-bentonit jobb diszpergálódására és ezáltal teljesebb telítődésre. Ezt mutatják a különböző agyag-

ásványok ilyen módon készített Na-preparátumának ion kicserélő kapacitásértékei (8. táblázat). Ezzel kapcsolatban megjegyzendő, hogy amíg illitnél az előkészítés módja nem befolyásolja a számszerű értékeket, addig a jól duzzadó montmorillonitnál ez is szerepet játszik, amennyiben a H-bentoniton keresztül NaOH-val való telítéssel készített bentonit kationkicserélő kapacitása jóval meghaladta a NaCl-dal készített Na-bentonitét.

A kicserélhető  $\text{Na}^+$  hidrolízise. CARLSON és OVERSTREET [5] vizsgálatai szerint kétértékű kationokkal ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) telítésre kerülő agyagásványok a teljes telítettséget már 7 pH értéknél elérik, sőt, e felett a pH nagyságától függően még több kétértékű kationt is felvehetnek, a  $\text{Na}^+$  ionnal telített agyagásványok a teljes telítettséget csak 11,5 pH körül érik el és ennél több kationt magasabb pH értéknél sem tudnak felvenni. A szerzők ennek okát az adszorbeált  $\text{Na}^+$  hidrolízisében látják, ami csak nagy  $\text{OH}^-$  koncentráció, vagy a folyadékfázisban az adszorbeált mennyiséghez képest nagy  $\text{Na}^+$  koncentráció tud visszaszorítani. Hidrolízissel magyarázza KELLEY is [17] egyértékű kationt tartalmazó semleges sókkal telített, eredetileg magas pH-jú talajok sokszor irreálisan alacsony kationkicserélő kapacitásértékeit.

Hidrolízis tényét támasztják alá kísérleteink is. Ezzel kapcsolatban a következőket állapíthatjuk meg:

A szilárd-folyadék arány növelésével izotópos vizsgálataink szerint jóval nagyobb  $\text{Na}^+$  telítettséget értünk el.

Hidrolízisre utal az a tény is, hogy  $\text{Na}^+$ -mal telített modellanyagaink pH-ja az izotópos meghatározás körülményei között (híg NaCl oldatos szuszpenzió) a legtöbb esetben észrevehetően magasabb, mint  $\text{Ca}^{2+}$ -mal telített modellanyagoké, melyeket a NaCl ionéval azonos pH-jú és ionerősségű  $\text{CaCl}_2$  oldatban szuszpendáltunk.

9. táblázat  
A talaj előzetes kezelésének hatása az izotóphígításos módszerrel kapott kationkicserélő kapacitásértékekre

(1)  Mintavétel helye szelvényszám, talajtípus szintmélység cm.	(2) Előzetes kezelés	
	7 pH-jú $\text{nCaCl}_2$ -oldattal	8,2 pH-jú $\text{nCa-acetát}$ oldattal
	(3) Kationkicserélő kapacitás mgé/100 g	
Apaj M—1.		
a) szolonesák		
0—4	8,73	8,14
4—16	16,80	7,64
Kunszentmiklós M—2.		
b) szolonesák szolonyec		
0—3	18,38	20,99
Püspökladány M—4.		
d) szolgyos kérges réti szolonyec		
0—3	8,99	22,70
3—15	22,34	20,34
Püspökladány M—5.		
e) sztyeppesedő mély, réti szolonyec		
0—10	15,25	26,87
10—21	23,59	22,89
Püspökladány M—6.		
f) szolonyeces réti talaj		
0—10	19,71	23,06
10—23	20,44	21,51

3. Ha az izotóphígításos módszerrel kapott kationkicserélő kapacitásértékeket a Mehlich és az ammóniumacetátos módszer adataival hasonlítjuk össze, a következőket állapíthatjuk meg:

a) A kapott értékek a talaj mechanikai összetételét és az agyagásvány összetételét figyelembe véve jól tükrözik a talaj kationcserélő tulajdonságait.

b) A Mehlich módszerrel kapott értékeknél az izotóphígításos módszerrel kapott kationcserélő kapacitásértékek ( $\text{Ca}^{2+}$ -mal való telítés után) minden általunk vizsgált talajminta esetén kisebbek.

c) Az ammóniumacetátos módszerrel meghatározott kationcserélő kapacitásértékeknél a  $\text{Ca}^{2+}$ -mal telített talajok izotóphígításos módszerrel meghatározott értékei az esetek nagyrésztében valamivel nagyobbak, vagy értékük közel azonos.

Egyes esetekben kisebbek az izotópos meghatározással kapott értékek. Ez a jelenség talajmintáink vizsgálata szerint, részint erősen szikes feltalajok, valamint szologyos szintekben fordul elő (Apaj M-1, 0–4 cm, Sóstó 1. 0–5 cm, illetve Hortobágy 2. 0–3 cm, Püspökladány M-4. 0–4 cm, Püspökladány M-5 0–10 cm).

Az izotóphígításos módszerrel történő kationcserélő kapacitás meghatározást mind 7 pH-jú n  $\text{CaCl}_2$ -oldattal, mind 8,1 pH-jú n Ca-acetát oldattal való előzetes telítés után elvégeztük néhány különböző típusú szikes talajmintán (9. táblázat). A két érték közti különbség igen nagy volt, az előbb említett erősen szikes, valamint szologyos szintek mintáinak esetében. E mintáknál a nagyobb pH-n való előkészítés után nagyobb kationcserélő kapacitásértékeket kaptunk. Ez a nagyfokú pH-tól való függés valószínűleg kapcsolatban van az említett folyamatokkal és ez okozza feltehetően e nehezen magyarázható kivételeket. Hasonló adatokat kapott RICH [25, 26] is. 8 pH-jú oldattal telített talajokból általában több Ca-ot tudott más ionnal kiszorítani, mint 7 pH-jú  $\text{CaCl}_2$  oldattal telítettekből. Ezt a szerző a változó töltéseknek magasabb pH-n történő nagyobb fokú aktivizálódásával magyarázza. Itt is utalhatunk CARLSON és OVERSTREET [5] fentemlített megállapításaira is, mely szerint a kétértékű kationokkal való telítettség függése a pH-tól nagyobb mértékű, mint az egyértékűeknél.

#### 4. A kationcserélő kapacitás meghatározásának izotópindikációs módszerével kapott értékek reprodukálhatóságának vizsgálata.

A  $\text{Ca}^{2+}$ -mal való előzetes telítés után  $^{45}\text{Ca}$  izotóppal meghatározott kationcserélő kapacitásértékeket a fent leírt kísérleti körülmények pontos betartása mellett kielégítő pontossággal meg tudjuk határozni. A kapott értékek szórása azonos mintából végzett 3 párhuzamos meghatározás eredményének elemzése alapján 15–25 mg $\text{Ca}^{2+}$ /100 g nagyságrendű értékek esetén, meghatározásainknál általában 6%. Az értékek reprodukálhatósága kielégítő, mert a 10. táblázat adatai szerint az azonos helyről és szintből különböző időpontban vett talajminták fenti módon meghatározott kapacitásértékeinél a mintavétel idejének különbözőségéből és a meghatározás hibájából származó eltérés 15–20 mg $\text{Ca}^{2+}$ /100 g körüli értékek esetén átlagban 10–15%.

#### Következtetések

Agyagásványok és talajok kationcserélő kapacitásának meghatározására szolgáló, általunk vizsgált módszerek adataiból és azok összehasonlító értékeléséből az alábbi következtetéseket vonhatjuk le:

1. Az egyértékű kationt tartalmazó 8,2 pH-jú n Na-acetáttal, mint telítő oldattal, valamint 7 pH-jú ugyancsak egyértékű kationt tartalmazó n  $\text{NH}_4$ -acetáttal, mint kiszorító oldattal kapott kationcserélő kapacitásértékek visz-



## 10. táblázat

Apaji szoloncesák-szolonyec talajok különböző időpontokban vett mintái  
izotóphígítási módszerrel mért kationkicszerelő kapacitásértékeinek  
reprodukálhatósága

(1) Mintavétel helye szelvényszám színtmélység cm	(2) Kationkicszerelő kapacitás mg/100 g*			(3) Szórás %
	1967 jún.	1967 okt.	1968 máj.	
Apaj 5				
0—6	16,41	14,81	12,85	8,6
6—14	18,07	18,01	17,82	0,73
14—27	13,01	15,63	13,28	10,32
Apaj 6				
0—5	12,51	13,99	14,28	7,02
5—15	14,82	13,43	10,35	17,50
15—31	12,45	11,80	10,80	5,03
31—44	8,44	9,14	7,18	11,90

\* Előzetes  $\text{CaCl}_2$ -vel való kezelés után

átlag = 8,75%

gálataink szerint, a talaj mechanikai összetételét figyelembe véve, jól tükrözik a talaj adszorpciós tulajdonságait, a talajok jellemzésére jól használhatók. A  $\text{Na}^+$  hidrolíziséből eredő hiba a kísérlet körülményei között, kivéve az extrém magas pH-jú talajokat [17], nem számottevő, sok szervesanyagot tartalmazó talajok vizsgálatánál figyelembe kell vennünk azokat a szakirodalomban található megállapításokat, melyek szerint a kísérlet folyamán használatos alkoholos mosásnál egyes szerves ammóniumsók oldódása ammóniaveszteséget okozhat és így kisebb kapacitásértékeket kaphatunk.

2. A MEHLICH módszerrel, melynél kétértékű kation sóoldatát, 8,1 pH-ra beállított trietanolaminos 0,2 n  $\text{BaCl}_2$ -oldatot használunk telítő oldatként és ugyancsak kétértékű kationt ( $\text{Ca}^{2+}$ ) tartalmazó  $\text{CaCl}_2$ -oldatot kiszorító oldatként mind agyagásványok, mind a vizsgált különböző típusú szikes talajminták esetén az előbbi módszerrel összehasonlítva nagyobb kationadszorpciós kapacitásértékeket kaptunk. Ez alól csupán egy igen nehéz mechanikai összetételű, erősen szolonyeces réti talaj volt kivétel.

A kétértékű kationnal kapott nagyobb kationkicszerelő kapacitásértékek magyarázatára elfogadhatónak látszik az a ma már a szakirodalomban is közölt feltevés, hogy 8 feletti pH értéknél számolnunk kell a nem teljesen disszociált kétértékű fémhidroxidok adszorpciójával, ami megnöveli a kicszerelő kapacitásértékeket.

3. A  $\text{Na}^+$ -al telített talaj izotóphígítási módszerrel történő kationkicszerelő kapacitásának meghatározása 1 : 10 arányú talajszuszpenzió és centrifugálással történő elválasztás esetén mind a kicszerélhető  $\text{Na}^+$  nagyfokú hidrolízise, mind az előkészítés során bekövetkező agyagfrakció veszteség miatt, nem használható a talajok jellemzésére. Nagyobb szilárd-folyadékfázis arány és dialízises elválasztás alkalmazásával jóval nagyobb  $\text{Na}^+$  telítettség érhető el, az előbb említett hibaforrások nem állnak fenn, ez az eljárás azonban sok időt vesz igénybe, sorozatvizsgálatokra nem alkalmazható.

4.  $\text{Ca}^{2+}$  telítés utáni izotóphígítási kicszerelődesi kapacitás meghatározásánál elvileg szintén fennáll ugyan a lehetősége nem teljesen disszociált fém-

hidroxidok adszorpciójának, ez azonban az izotópos módszer kísérleti körülményei között jóval kisebb szerepet játszik, mint a MEHLICH módszernél. Ennek oka egyrészt az, hogy a meghatározásnál csak egy kétértékű kation szerepel, másrészt az, hogy a közeg pH-ja nem nagyobb, mint 7–7,5. A fölös Ca só teljes kimosásakor ezenkívül lehetőség nyílik e nem teljesen disszociált  $\text{CaOH}^+$  ionok hidrolizására. Vizsgálataink szerint az így kapott értékek az ammóniumacetátos módszerrel kapottakkal egyeznek, vagy valamivel nagyobbak, a talaj mechanikai összetételét és agyagásvány jellegét azonban jól tükrözik. A módszer pontos, egyszerű, könnyen végrehajtható és az értékek reprodukálhatósága kiemelkedő.

Végül figyelemmel kell lennünk arra, hogy szologyos talajmintáknál, valamint magas pH-jú erősen szikes mintáknál, a fenti módon meghatározott kationkicszerelő kapacitás kisebb, mint az ammóniumacetátos módszerrel kapott érték és azt csak akkor éri el, ha a talajt telítő  $\text{Ca}^{2+}$  tartalmú oldat pH-ja 8 felett van. Ennek pontosabb értelmezésére további vizsgálatok szükségesek.

### Összefoglalás

1. Összehasonlító vizsgálatokat végeztünk agyagásványok, valamint különböző típusú talajok (szoloncsák, szoloncsák-szolonyec, karbonátos szoloncsákos kérges réti szolonyec, szologyos kérges réti szolonyec, sztyeppesedő mély réti szolonyec, szolonyeces réti talaj) kationkicszerelő kapacitásának meghatározására, izotóppindikációs, ammóniumacetátos és  $\text{BaCl}_2$ -os, módosított MEHLICH módszerrel. A vizsgált talajminták mechanikai összetétele, összes só és  $\text{CaCO}_3$  tartalma erősen eltérő volt.

2. Vizsgálataink szerint — egy kivételtől (nehéz mechanikai összetételű erősen szolonyeces réti talaj) eltekintve a következetesen kétértékű kationok sóinak oldatát használó Mehlich módszer jóval nagyobb kicszerelő kapacitásértékeket szolgáltatott, mint a töményebb, de egyértékű kationok ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) oldatát használó ammóniumacetátos módszer, amellyel meghatározott kapacitásértékek jól tükrözik a talaj sajátosságait. A jelenség okát mind a saját vizsgálataink, mind a szakirodalomban kialakult vélemény szerint abban látjuk, hogy semleges és lúgos közegben nem teljesen disszociált kétértékű fémhidroxidok adszorbeálódhatnak a talajrészecskéken. Adszorpciójuk mértéke nagymértékben nő az oldat pH-jával. Felülvizsgálandó tehát a Mehlich, illetve más kétértékű kationokat használó módszer létjogosultsága szikes talajok kationkicszerelő kapacitásának meghatározására.

3. Egyértékű kationnal ( $\text{Na}^+$ ) telített agyagásvány, illetve talaj kationkicszerelő kapacitásának izotóphígítási módszerrel való meghatározása a nagyfokú hidrolízis, valamint az előkészítés során felmerülő technikai nehézségek miatt irreálisan alacsony értékeket ad, jelenlegi kísérleti körülményeink között tehát nem alkalmas a kationkicszerelő kapacitás meghatározására. A fenti hibaforrások kiküszöbölhetők a szilárd-folyadékfúzis arányának növelésével, valamint a centrifugálás helyett dialízis technikai bevezetésével, ez utóbbi azonban sorozatvizsgálatokra kevésbé alkalmas.

4.  $\text{Ca}^{2+}$  ionnal való telítés után izotóphígítási módszerrel meghatározott kicszerelő kapacitásértékek vizsgálataink szerint az ammóniumacetátos módszerrel kapott értékeknél valamivel nagyobbak, vagy egyformák az esetek legnagyobb részében. A kétértékű kationok nem teljesen disszociáló hidroxidjai-

nak adszorpciója a kísérleti körülmények között csak kevéssé valószínű. A módszer egyszerűsége, pontossága, értékeinek reprodukálhatósága alkalmassá teszi sorozatvizsgálatok elvégzésére.

Az adatok reprodukálhatósága az izotóphígítási módszer esetében is csak azonos kísérleti feltételek között várható.

### Irodalom

- [1] ANTIPOV-KARATAEV, I. N.: Primenenie izotopnogo metoda isszledovanija javlenij pogloshenija pocsvani elektrolitov szvjazi sz melioraciej pocsv. Primen. izotopov v techn. biol. sz/h Izd. A. N. SSSR. Moszkva. 366—382. 1955.
- [2] BABCOCK, K. L.: A study of the effect of irrigation water composition on soil properties. *Hilgardia* **29**. 155—164. 1959.
- [3] BLUME, J. M. & SMITH, D. H.: Determination of exchangeable calcium and cation exchange capacity by equilibration with  $\text{Ca}^{45}$ . *Soil Sci.* **77**. 9—17. 1954.
- [4] BOWER, C. A. & TRUOG, E.: Base exchange capacity determination as influenced by nature of cation employed and formation of basic exchange salts. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **5**. 86—89. 1940.
- [5] CARLSON, R. M. & OVERSTREET, R.: A study of the ion exchange behavior of the alkaline earth metals. *Soil Sci.* **103**. 213—218. 1967.
- [6] COLEMAN, N. T., WEED, S. B. & McCracken, R. J.: Cation exchange capacity and exchangeable cations in Piedmont soils of North Carolina. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **23**. 146—149. 1959.
- [7] DARAB, K.: Radioaktív izotópok alkalmazása talajtani vizsgálatoknál. *Agrokémia és Talajtan.* **6**. 245—250. 1957.
- [8] DARAB, K. & RÉDLY L.-né.: Kicsérélhető  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Na}^+$  ionok meghatározásának izotópinkidációs módszere és összehasonlító értékelése. *Agrokémia és Talajtan* **15**. 453—465. 1966.
- [9] GEDROIC, K. I.: Izbrannije szocsinenije. I. Szel'hozgiz. Moszkva. 1955.
- [10] GRIM, R. E.: *Applied Clay Mineralogy*. McGraw-Hill. New York. 1962.
- [11] GOLDEN, L. B., GAMMON, N. & THOMAS, R. P.: A comparison of methods of determining the exchangeable cations and the exchange capacity of Maryland soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **7**. 154—161. 1942.
- [12] HANNA, W. J. & REED, J. F.: A comparison of ammonium acetate and buffered barium chloride methods for determining cation exchange properties of limed soils. *Soil Sci.* **66**. 447—452. 1948.
- [13] HELFFERICH, F.: *Ionen austauscher*. I. Verl. Chemie GMBH. Weinheim. 1959.
- [14] HILLING, C. S., CHESTERS, G. & COREY, R. B.: Contribution of organic matter and clay to soil cation exchange capacity as affected by the pH of the saturating solution. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **28**. 517—520. 1964.
- [15] ILER, R. K.: *The colloid chemistry of silica and silicates*. Cornell University Press. Ithaca, New York. 1955.
- [16] JONAS, E. C.: Ion exchange at edge and interlayer in montmorillonites differing in size. *Science*. **140**. 75—76. 1963.
- [17] KELLEY, W. P.: Adsorbed  $\text{Na}^+$ , cation exchange capacity and percentage  $\text{Na}^+$  saturation of alkali soils. *Soil Sci.* **84**. 473—477. 1957.
- [18] MARSHALL, C. E.: The electrochemistry of the clay minerals in relation to pedology. Trans. IV. Int. Congr. Soil Sci. (Amsterdam) **1**. 71—81. 1950.
- [19] MARSHALL, C. E.: *The physical chemistry and mineralogy of soils*. I. Wiley. New York. 1964.
- [20] MEHLICH, A.: Adsorption of barium and hydroxyl ions by soils and minerals in relation to pH. *Soil Sci.* **53**. 115—124. 1942.
- [21] MEHLICH, A.: Effect of type of soil colloid on cation adsorption capacity and on exchangeable hydrogen and calcium as measured by different methods. *Soil Sci.* **60**. 289—304. 1945.
- [22] PRATT, P. F. & HOLOWAYCHUK, N.: A comparison of ammonium acetate and buffered barium chloride methods of determining cation exchange capacity. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **18**. 365—368. 1954.
- [23] PRATT, P. F.: Effect of the pH on the cation exchange capacity of surface soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **25**. 96—98. 1961.

- [24] PEECH, M., COWAN, R. L., & BAKER, J. H.: A critical study of the  $\text{BaCl}_2$  triethanolamine and the ammonium acetate methods for determining the exchangeable hydrogen content of soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **26**, 37—40. 1962.
- [25] RHOADES, J. D. & KRUEGER, D. B.: Extraction of cations from silicate minerals during the determination of exchangeable cations in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **32**, 488—492. 1968.
- [26] RICH, C. I.: Calcium determination for cation exchange capacity measurements. *Soil Sci.* **92**, 226—231. 1961.
- [27] RICH, C. I.: Removal of excess salt in cation exchange capacity determinations. *Soil Sci.* **93**, 87—94. 1962.
- [28] RICHARDS, L. A.: Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. *Agric. Handb.* N° 60. U.S. Dept. Agric. Washington. 1954.
- [29] RÜDKIJ, SZ. G., JANOVSKAJA, F. G. & ORLOVA, K. B.: Opređenje emkoszti pogloszenija povesv pri pomosesi radioaktivnogo izotopa kalcija. *Poesvovedenie* (7) 37—43. 1955.
- [30] SAWHNEY, B. L., JACKSON, M. L. & COREY, R. B.: Cation exchange capacity determination of soils as influenced by cation species. *Soil Sci.* **87**, 243—248. 1959.
- [31] SIGMOND, E.: Általános Talajtan. Korda, Budapest. 1934.
- [32] SCHACHTSCHABEL, P. & RENGEL, M.: Beziehung zwischen  $V = \text{und}$   $\text{pH} = \text{Wert}$  von Böden. *Z. Pflernähr. Düng.* **112**, 238—248. 1966.
- [33] SCHEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P.: *Lehrbuch der Bodenkunde*. Enke, Stuttgart. 1966.
- [34] SCHOFIELD, R. K.: The electrical charges on clay particles. *Soils Fert.* **2**, 1—5. 1939.
- [35] SCHOFIELD, R. K.: Effect of pH on electric charges carried by clay particles. *J. Soil Sci.* **1**, 1—8. 1949.
- [36] VANSELOW, A. P.: Equilibria of the base exchange reactions of bentonites, permittes, soil colloids and zeolites. *Soil Sci.* **33**, 95—113. 1932.
- [37] VARBANOVA, Z.: Prouesvanija verhu permanentnite zarjadi v glini i njakoj bulgarski povesvi. *Poesvovoznanie i agrohimija.* **2**, 15—21. 1967.
- [38] DE VILLERS, J. M. & JACKSON, M. L.: Cation exchange capacity variations with pH in soil clays. *Soil Sci Soc. Amer. Proc.* **31**, 473—476. 1967.
- [39] WIKLANDER, L.: Cation and anion exchange phenomena. In BEAR, F. E.: *Chemistry of the soil*. Reinhold. New York. 1964.
- [40] WILDING, L. P. & RUTLEDGE, E. M.: Cation exchange capacity as a function of organic matter total clay and various clay fractions in a soil topossequence. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **30**, 782—785. 1966.

Érkezett: 1969. május 9.

## Isotopic Method of Determining the Cation Exchange Capacity of Clay Minerals and Soils, and its Comparative Evaluation

M. RÉDLY and K. DARAB

Research Institute of Soil Science and Agricultural Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences  
and National Institute for Agricultural Quality Testing, Budapest

### Summary

1. Comparative examinations were conducted to determine the cation exchange capacity of clay minerals and soils of various types (solonchak; solonchak-solonet; calcareous, solonchakized, shallow meadow solonet; deep meadow solonet turning into steppe formation; solodized shallow meadow solonet; solonetzic meadow soil) with the isotopic method, the ammonium acetate method and the  $\text{BaCl}_2$  (modified Mehlich's) method. The mechanical compositions, as well as the total salt and  $\text{CaCO}_3$  contents of the examined soil samples were different.

2. According to our examinations much higher CEC values could be determined with the Mehlich's method, consistently using the solutions of salts of bivalent cations, than with the ammonium acetate method using more concentrated solutions of salts of monovalent cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ). The only exception was observed in the case of the

strongly solonchak meadow soil which was of a very heavy mechanical composition. Considering the mechanical and the clay mineralogical composition of the soils, the values obtained with the ammonium acetate method characterized the properties of these soils better.

The theory is already oft-expressed in the literature that in the case of pH values higher than 8 the adsorption of incompletely dissociated hydroxides of alkaline earth metals takes place and the CEC values increase. This theory seems to be acceptable to explain why were higher CEC values determined with the method employing bivalent cations. Therefore the applicability of this method, specifically in the case of soils of high pH values, is questionable.

3. When the cation exchange capacity of clay minerals or soils saturated with monovalent cations ( $\text{Na}^+$ ) is determined with the isotopic method, extremely low, unreal values are obtained because of partly the intense hydrolysis, partly the technical difficulties arising in the course of the preparatory process. Under the present experimental conditions this method cannot be used for the characterization of soils. If dialysis techniques are introduced and the ratio of the solid phase to the liquid phase is higher, then the above experimental errors can be eliminated and data, correct from every point of view, may be obtained. The process, however, takes a long time therefore this method cannot be used for serial examinations.

4. If the clay minerals or soils are saturated with  $\text{CaCl}_2$  solution and their cation exchange capacity is determined with the isotopic method, then the possibility of the adsorption of incompletely dissociated hydroxides of alkaline earth metals — although it exists in principle — plays a far less significant role under the given experimental conditions. (Only one bivalent cation is involved in the determination and the pH value of the system is about neutral.) According to our examinations the values obtained in this way are either identical with those obtained with the ammonium acetate method, or they are somewhat higher. They clearly indicate the mechanical composition and the clay mineralogical characteristics of the soil. The method is accurate, simple, and the reproducibility of the obtained values is satisfactory.

5. The results of our examinations indicate that the cation exchange capacity value of solodized soil samples or strongly salt affected soil samples of high pH value is lower if it is determined with the isotopic method as if the ammonium acetate method is used. The values obtained in these two different ways become similar only if the pH of the  $\text{Ca}^{2+}$  containing solution — with which the soil is saturated — is higher than 8. The subtle interpretation of this phenomenon necessitates further investigations.

6. The isotopic method of determining cation exchange capacity, just like the other methods, is a conventional one. The comparability and the reproducibility of the obtained data may be expected therefore only under identical experimental conditions.

*Table 1.* Cation exchange capacity and total surface (expressed as  $\text{m}^2/\text{g}$ ) of clay mineral samples. (1) Samples. *a)* bentonite of Istenmezeje, *b)* illite of Füzföldvár, *c)* caolinite of Bonboly. (2) Cation exchange capacity,  $\text{meq}/100 \text{ g}$ . (3) Total surface,  $\text{m}^2/\text{g}$ .

*Table 2.* Some analytical data of salt affected soils of various types and the characteristics of their mechanical composition. (1) Sampling site, No. of profile, soil type. *a)* solonchak, *b)* solonchak-solonetz, *c)* calcareous, solonchakized, shallow meadow solonetz, *d)* solodized shallow meadow solonetz, *e)* deep meadow solonetz turning into steppe formation, *f)* solonchak meadow soil. (2) Depth, cm. (3) Physical sand and physical clay. (4) Total salt, per cent. (5) Humus, per cent.

*Table 3.* Cation exchange capacity of bentonite of Istenmezeje taken as a function of the pH value of the saturating  $\text{BaCl}_2$  solution.\* *a)* pH of the  $\text{BaCl}_2$  solution, *b)* pH after leaching, *c)* cation exchange capacity,  $\text{meq}/100 \text{ g}$ . \*The determination was carried out with the modified Mählich's method.

*Table 4.* Cation exchange capacity of salt affected soils of various types and mechanical composition determined with the isotopic method and its comparative evaluation. (1) Sampling site, No. of profile and soil type. *a)–f)*: See: Table 2. (2) Depth, cm. (3) With Mählich's method, soil and physical clay.\* (4) With the ammonium acetate method, soil and physical clay.\* (5) With the isotopic method, soil and physical clay.\* \*The data were calculated for 100 g of the physical clay content and —taking into account the quantity of humus—the values were corrected. In the calculations the cation exchange capacity of humus was taken as 200  $\text{meq}/100 \text{ g}$ .

*Table 5.* Exchangeable  $\text{Na}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$  content (cation exchange capacity) of bentonite—sand mixtures previously saturated with  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Na}^+$  ions, respectively, determined with the isotopic method. (1) Percentual quantity of bentonite in the mixtures. (2) Ionic strength of the active  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{NaCl}$  solutions used for the determinations.



respectively, mol/l. (3) Cation exchange capacity, meq., calculated for 100 g of mixture and 100 g of bentonite, respectively, after saturation with Ca and Na, respectively.

*Table 6.* Cation exchange capacity determined from the equilibrium suspensions of Ca-bentonite, Na-bentonite and of their 1 : 1 mixtures with sand, taken as a function of the ionic strength of the liquid phase (CaCl<sub>2</sub> and NaCl solutions, respectively). (1) Equilibrium CaCl<sub>2</sub> solution, 1 mol/l. (2) Isotopically exchangeable Ca<sup>2+</sup>, meq./100 g. (3) Equilibrium NaCl solution, 1 mol/l. (4) Isotopically exchangeable Na<sup>+</sup>, meq./100 g. (5) Ca-bentonite. (6) 1 : 1 mixture, calculated for mixture and bentonite, respectively. (7) Na-bentonite. *a*) ratio of the solid to the liquid phase: 1 : 10 (separated by centrifuging), *b*) ratio of the solid to the liquid phase: 1 : 100 (separated by dialysis).

*Table 7.* Exchangeable Ca<sup>2+</sup> and Na<sup>+</sup> content (cation exchange capacity) of salt affected soils of various types previously saturated with Ca<sup>2+</sup> and Na<sup>+</sup> ions, respectively. (1) Sampling site, No. of profile, soil type, sampling depth, cm. *b*)-*f*): See: Table 2. (2) Colloid fraction, \* per cent. (3) Ionic strength of the equilibrium solution, mol/l. (4) pH of the equilibrium solution. (5) Cation exchange capacity, meq., calculated for 100 g of soil and 100 g of physical clay, respectively; saturation with Ca and Na, respectively. \*Quantity of particles smaller than 1  $\mu$ .

*Table 8.* Cation exchange capacity of the Na-preparative of various clay minerals as affected by the preparation method. \* (1) Clay mineral. Treatment. *a*) Na<sup>+</sup> in the equilibrium solution, meq./l; *b*) cation exchange capacity. (2) Bentonite saturated directly with NaCl solution or saturated with NaOH through H-bentonite. (3) Illite saturated directly with NaCl solution or saturated with NaOH through H-illite. (4) Kaolinite saturated with NaOH through H-kaolinite. \*The determination was carried out from a suspension where the ratio of the solid to the liquid phase was 1 : 100 and which was separated by dialysis.

*Table 9.* Cation exchange capacity values determined with the isotopic method as affected by the previous treatment of the soil. (1) Sampling site, No. of profile, soil type and sampling depth, cm. *a*)-*f*): See: Table 2. (2) Previous treatment, with a N CaCl<sub>2</sub> solution of 7 pH or with a 1 N Ca-acetate solution of 8,2 pH. (3) Cation exchange capacity, meq./100 g.

*Table 10.* Reproducibility of the cation exchange capacity values (measured with the isotopic method) of solonchak-solonetz soil samples taken at Apaj, at different dates. (1) Sampling site, No. of profile and sampling depth, cm. (2) Cation exchange capacity, meq./100 g. (3) Standard deviation, per cent. \*After treatment with CaCl<sub>2</sub>.

## Méthode à l'indication isotopique pour le dosage de la capacité d'échange des cations des sols et des minéraux argiles et son évaluation comparative

M. RÉDLY et K. DARAB

Institut de Recherches de Pédologie et de Chimie Agricole de l'Académie des Sciences de Hongrie et  
Institut National pour la Qualification des Produits Agraires, Budapest

### Résumé

1. Nous avons exécuté des analyses comparatives pour la détermination de la capacité d'échange des cations des minéraux argiles de même que des sols de différents types (solonchak, solonchak-solonetz, solonetz de prairie-solonchakoïde calcaire à croûte, solonetz de prairie en voie d'évoluer en sol de steppe profond, solonetz de prairie à croûte-solod, sol de prairie solonetzoid) avec la méthode à l'indication isotopique, avec celle à l'acétate d'ammonium et en employant la méthode modifiée de Mehlich à chlorure de baryum. La composition granulométrique, la salinité totale, la teneur en calcaire des échantillons des sols examinés étaient différentes.

2. Selon nos analyses, la méthode de Mehlich, qui employait conséquemment la solution des sels de cations divalents fournissait des valeurs de la capacité d'échange beaucoup plus grandes, que la méthode à l'acétate d'ammonium employant des solutions plus concentrées mais des sels des cations (Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) monovalents. Cette règle ne souffrait qu'une seule exception en cas d'un sol de prairie fortement solonetzoid d'une composition granulométrique très lourde. En tenant compte de la composition granulométrique

que et en minéraux argiles du sol, les valeurs reçues avec la méthode à l'acétate d'ammonium caractérisaient mieux les qualités de ces sols.

Pour l'explication des valeurs de capacité d'échange des cations plus grandes reçues avec la méthode des cations divalents, l'avis aujourd'hui déjà répandu dans la littérature paraît acceptable qu'en cas d'une valeur de pH supérieure à 8 il faut compter avec l'adsorption des hydroxides des métaux divalents non tout à fait dissociés ce qui accroît les valeurs des capacités d'échange des cations, par conséquent l'application de cette méthode est discutable surtout chez les sols à alcali ayant un pH élevé.

3. Pour la caractérisation des sols dans les circonstances expérimentales d'à présent la détermination de la capacité d'échanges des cations des sols et des minéraux d'argiles saturés des cations ( $\text{Na}^+$ ) monovalents avec la méthode à la dilution isotopique ne peut pas être employée parce qu'elle donne des valeurs irréallement basses à cause de l'hydrolyse intense de même que des difficultés techniques se présentant au cours de la préparation. Les erreurs mentionnés ci-avant s'éliminent en introduisant la technique de dialyse et en cas d'une proportion plus grande de la phase solide-liquide, et les données reçues sont réelles en tenant compte de tous les points de vue. Mais le procédé prend beaucoup de temps et on ne peut pas l'appliquer aux analyses en série.

4. Après la saturation des sols ou des minéraux argiles avec la solution de  $\text{CaCl}_2$ , la possibilité de l'adsorption des hydroxides de métaux non tout à fait dissociés existe en principe aussi chez la détermination de la capacité d'échange des cations par la méthode à la dilution isotopique, mais cela joue dans les conditions de l'expérience un rôle beaucoup moins grand. Il n'est qu'un cation bivalent qui figure dans l'analyse et le pH du système est environ 7.

Selon nos examens les données reçues de cette manière s'accordent avec celles reçues avec la méthode d'acétate d'ammonium ou sont un peu plus hautes. Elles reflètent bien la composition granulométrique du sol et le caractère des minéraux argiles. La méthode est exacte, simple, facilement exécutable, la reproductibilité des valeurs est satisfaisante.

5. Les données de nos analyses prouvent que les valeurs de capacité d'échange des cations déterminées à la manière mentionnée ci-dessus sur les échantillons des horizons solods et sur les échantillons de sols fortement riches en soude avec un pH haut, sont plus petites avec la méthode isotopique que celles reçues avec la méthode à l'acétate d'ammonium et ne les atteignent qu'alors quand le pH de la solution contenant de  $\text{Ca}^{++}$  saturant le sol est au dessus de 8. On a besoin d'examens ultérieurs pour l'explication plus ponctuelle de ce phénomène.

6. La méthode à la dilution isotopique pour la détermination de la capacité d'échange de cations est, pareillement aux autres méthodes, conventionnelle. Par conséquent, la comparabilité, la reproductibilité des données reçues est seulement entre des conditions expérimentales identiques prévisible.

*Tableau 1.* Capacité d'échange des cations et superficie totale exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$  des échantillons des minéraux d'argiles. (1) Dénomination du type du sol. a) Bentonite d'Istenmezeje. b) Illite de Füzerárvány. c) Kaolinite de Bonboly. (2) Capacité d'échange des cations  $\text{mge}/100 \text{ g}$ . (3) Surface totale  $\text{m}^2/\text{g}$ .

*Tableau 2.* Quelques données fondamentales et caractéristique de la composition granulométrique des sols à alcali de différents types. (1) Lieu de la prise des échantillons, chiffre du profil, type du sol. a) solonchak, b) solonchak-solonet, c) solonet de prairie solonchakoïde calcaire à croûte, d) solonet de prairie à croûte-solod, e) solonet de prairie an voie d'évoluer en sol de steppe profond, f) solonet de prairie. (2) Profondeur de l'horizon, cm. (3) Sable physique/argile physique. (4) Salinité totale %. (5) Humus %.

*Tableau 3.* La capacité d'échange des cations du bentonite d'Istenmezeje en fonction du pH de la solution saturant  $\text{BaCl}_2^*$ . a) Le pH ajusté de la solution  $\text{BaCl}_2^*$ . b) pH reçu après le lessivage. c) Capacité d'échange de cations  $\text{mge}/100$ . \*Le dosage s'est fait avec la méthode modifiée de Mehlich.

*Tableau 4.* La détermination de la capacité d'échange des cations et des sols à alcali de différents types et de différentes compositions granulométriques avec la méthode d'indication isotopique et son évaluation comparative. (1) Lieu de la prise d'échantillon, le chiffre de l'horizon et type du sol. (a-f voir tableau 2). (2) Profondeur de l'horizon cm. (3) Avec la méthode de Mehlich. (4) Avec la méthode à l'acétate d'ammonium. (5) Avec la méthode de dilution isotopique; sol et argile physique, resp.\* \*Nous avons calculé les données sur 100 g d'argile physique et nous avons corrigé les valeurs en tenant compte de la quantité de l'humus. La capacité d'échange des cations de l'humus était prise pour 200  $\text{mge}/100 \text{ g}$ .

*Tableau 5.* Teneur en  $\text{Ca}^{2+}$  et en  $\text{Na}^+$  échangeables, resp. (capacité d'échange des

cations) des mélanges de sable-bentonite préalablement saturées des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^{+}$  resp., déterminée par la méthode à la dilution isotopique. (1) La quantité du bentonite dans le mélange, %. (2) Intensité ionique mol/l de la solution active  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{NaCl}$  employée pour le dosage. (3) La capacité d'échange de cations, mge, calculée sur 100 g de mélange c'est à dire sur 100 g de bentonite après la saturation de Ca et Na, resp.

**Tableau 6.** Capacités d'échange de cations déterminées des bentonites Ca et Na aussi que des suspensions d'équilibre de leurs mélanges avec du sable de quartz, de proportion 1 : 1 en fonction de l'intensité ionique de la phase de solution (solution de  $\text{CaCl}_2$  c'est à dire  $\text{NaCl}$ ). (1) Solution d'équilibre  $\text{CaCl}_2$  1 mol/l. (2)  $\text{Ca}^{2+}$  isotopiquement échangeable mge/100 g. (3) Solution d'équilibre  $\text{NaCl}$  1 mol/l. (4)  $\text{Na}^{+}$  isotopiquement échangeable mge/100 g. (5) Ca-bentonite. (6) Mélange de 1 : 1, calculé sur le mélange c'est à dire sur le bentonite. (7) Na-bentonite. a) La proportion de 1 : 10 de la phase solide-liquide (séparation par centrifuge), b) Proportion de 1 : 100 de la phase solide-liquide (séparation par dialyse).

**Tableau 7.** Teneur en  $\text{Ca}^{2+}$  et en  $\text{Na}^{+}$ , resp. (capacité d'échange de cations) des sols à alcali de différents types préalablement saturés des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^{+}$ , resp. (1) Lieu de la prise des échantillons, chiffre du profil, type du sol. Profondeur de l'horizon, cm (a—f voir tableau 2). (2) La fraction colloïde %. (3) La solution d'équilibre, force ionique mol/l. (4) Solution d'équilibre, pH. (5) Capacité d'échange des cations, mge/100 g de sol et argile physique, resp. Saturation de Ca c'est à dire Na. \*La quantité des particules plus petites que  $1 \mu$ .

**Tableau 8.** La capacité d'échange des cations des préparations Na de différents minéraux argiles en fonction de la mode de préparation des minéraux argiles.\* (1) Le minéral argile. Mode de préparation. a) Solution d'équilibre Na mge/l. b) Capacité d'échange des cations. (2) Bentonite saturé directement de la solution  $\text{NaCl}$  et de  $\text{NaOH}$ , resp., par H-bentonite. (3) Illite saturé directement de la solution  $\text{NaCl}$  et de  $\text{NaOH}$ , resp., par H-illite. (4) Kaolinite saturé de  $\text{NaOH}$  par H-kaolinite. \*La détermination s'est fait d'une suspension dont la proportion solide-lique était 1 : 100, en employant la séparation par la dialyse.

**Tableau 9.** L'effet du traitement préalable du sol sur les valeurs de la capacité d'échange des cations reçues avec la méthode à la dilution isotopique. (1) Lieu de la prise d'échantillons, chiffre du profil, type du sol et profondeur de l'horizon cm (a—f voir tableau 2). (2) Traitement préalable avec de la solution de  $\text{CaCl}_2$  (pH = 7) et avec de la solution de l'acétate-Ca, resp. (pH = 8,2). (3) Capacité d'échange de cations mge/100 g.

**Tableau 10.** Reproductibilité des valeurs de la capacité d'échange des cations mesurés avec la méthode à l'indication isotopique dans des échantillons des sols solonchak-solonetz d'Apaj, pris à différentes dates. (1) Lieu de la prise d'échantillon, chiffre du profil et profondeur de l'horizon, cm. (2) Capacité d'échange de cations mge/100 g. (3) Dispersion %. \*Après une traitement préalable avec du  $\text{CaCl}_2$ .

## Определение ёмкости поглощения глинистых минералов и почв методом изотопной индикации и оценка его в сопоставлении с другими методами

М. РЕДЛИ и К. ДАРАБ

Научно-исследовательский институт почвоведения и агрохимии А. Н. Венгрии и Государственный институт по контролю за качеством почв и с. х. продуктов, Будапешт

### Резюме

1. Провели сравнительные определения ёмкости поглощения глинистых минералов, а также различных типов почв (Солончак, солончак-солонец, карбонатный солончаковый корковый солонец, остепняющийся глубокий луговой солонец, осолоделый корковый луговой солонец, солонцеватая луговая почва) методом изотопной индикации, ацетатом аммония и модифицированным методом Мелиха. Исследуемые образцы различались по их механическому составу, общему содержанию солей и  $\text{CaCO}_3$ .  
2. По данным исследований, метод Мелиха, в котором используются растворы солей двухвалентных катионов, дает более высокие значения, чем метод с применением ацетата аммония, где используются более концентрированные, но содержание одно-

валентные катионы, солевные растворы ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ). Из этого правила только сильно солонцеватая луговая почва тяжелого механического состава являлась исключением. Принимая во внимание механический состав почвы и состав глинистых минералов, величины полученные аммонийноацетатным методом лучше отражают свойства этих почв.

Более высокие значения емкости поглощения, полученные методом, где используются растворы солей двухвалентных катионов по всей вероятности объясняется тем, — и это мнение уже признано в специальной литературе —, что при pH выше 8 необходимо считаться с адсорбцией неполностью диссоциированных двухвалентных гидроксидов металлов, что увеличивает значение емкости поглощения, поэтому главным образом для засоленных почв с высоким pH применение этого метода может быть спорным.

3. Определение методом изотопной индикации емкости поглощения глинистых минералов и почв, насыщенных одновалентными катионами ( $\text{Na}^+$ ) из-за высокой степени гидролиза, а также из-за технической сложности в ходе подготовки, дает нерезко низкие значения, которые в данных условиях проведения опытов не могут использоваться для характеристики почв. Применяя более широкое соотношение между твердой и жидкой фазами и вводя технику диализа, упомянутые выше ошибки могут быть устранены и полученные результаты со всех точек зрения являются реальными. Однако, метод требует очень много времени и не пригоден для серийных анализов.

4. При использовании метода изотопного разведения для определения емкости поглощения после насыщения  $\text{CaCl}_2$ , теоретически также имеется возможность адсорбции неполностью диссоциированных металлических гидроксидов, но это в условиях опыта играет гораздо меньшую роль. (Только один двухвалентный катион присутствует при определении, pH системы около 7). По данным исследований, полученные таким образом величины или совпадают, или немного выше величин, полученных аммонийноацетатным методом. Результаты хорошо отражают механический состав почвы и характер глинистых минералов. Метод очень точен, прост, легко осуществим, дает удовлетворительно воспроизводимые величины.

5. Наши исследования показали, что в образцах осолоделых почв с высоким значением pH емкость поглощения, определенная вышеуказанным методом, ниже чем определенная аммонийноацетатным методом и достигает его значения только в том случае, если насыщающий почву раствор, содержащий  $\text{Ca}^{2+}$  имеет pH выше 8. Для подробного объяснения этого явления необходимы дальнейшие исследования.

6. Метод изотопного разведения, применяемый для определения емкости поглощения, по сравнению с другими методами, является конвенциональным. Поэтому воспроизведение, сравнение полученных данных возможно только при одинаковых условиях проведения опыта.

Табл. 1. Емкость поглощения образцов глинистых минералов и общая поверхность, выраженная в  $\text{м}^2/\text{г}$ . (1) Название образца. а) Бентонит из Иштенмезей. б) Иллит из Физеррадваши. с) Каолинит из Бонбой. (2) Емкость поглощения в  $\text{мг.экв.}/100 \text{ г}$ . (3) Общая поверхность в  $\text{м}^2/\text{г}$ .

Табл. 2. Данные некоторых основных анализов различных типов засоленных почв и их механический состав. (1) Место взятия образцов, номер разреза, тип почвы. а) солончак, б) солончак солонец, с) карбонатный солончаковый солонец, d) осолоделый корковый луговой солонец, e) остепняющийся глубокий луговой солонец, f) солонцеватая луговая почва. (2) Глубина горизонта в см. (3) Физический песок физическая глина. (4) Общее содержание солей в %. (5) Гумус в %.

Табл. 3. Емкость поглощения бентонита из Иштенмезей в зависимости от pH насыщающего раствора  $\text{BaCl}_2$ . а) Установленная величина pH  $\text{BaCl}_2$ . б) Величина pH, полученная после выщелачивания. с) Емкость поглощения в  $\text{мг.экв.}/100 \text{ г}$ . \* Определение проводилось модифицированным методом Мелиха.

Табл. 4. Емкость поглощения, определенная в различных типах, различного механического состава засоленных почвах, методом изотопной индикации и сравнительная оценка полученных данных. (1) Место взятия образцов, номер разреза и тип почвы. а—f смотри в таблице 2. (2) Глубина горизонта в см. (3) Методом Мелиха, почва, и физическая глина.\* (4) Аммонийноацетатным методом почва и физическая глина.\* (5) Методом изотопной индикации почва и физическая глина.\* \* Данные рассчитывались на 100 г физической глины и, принимая во внимание количество гумуса, корректировались полученные величины. При расчетах емкости поглощения гумуса принимали за 200  $\text{мг.экв.}/100 \text{ г}$ .

Табл. 5. Содержание обменных ионов  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Na}^+$  (емкость поглощения), определенное методом изотопного разведения в смесях бентонита и песка, предварительно насыщенных ионами кальция и натрия. (1) Процентное содержание бентонита в смеси. (2) Ионная сила в  $\text{моль/л}$  активных растворов хлористого натрия и хлористого кальция,

применяемых при определении. (3) Ёмкость поглощения в мг.экв./100 г или на 100 г бентонита, после насыщения ионами кальция или натрия.

Табл. 6. Ёмкость поглощения, определенная в равновесных суспензиях Са-бентонита, На-бентонита и смесей с кварцевым песком при соотношении 1:1 в зависимости от ионной силы жидкой фазы (растворы  $\text{CaCl}_2$  или  $\text{NaCl}$ ). (1) Равновесный раствор  $\text{CaCl}_2$  1 моль/л. (2) Изотопно обменный  $\text{Ca}^{2+}$  мг.экв./100 г. (3) Равновесный раствор  $\text{NaCl}$  1 моль/л. (4) Изотопно обменный натрий в мг.экв./100 г. (5) Са-бентонит. (6) Смесь при соотношении 1:1. Расчитано на смеси или бентонит. (7) На-бентонит. а) Соотношение твердой и жидкой фазы 1:10. (отделение проводилось центрифугированием). б) Соотношение твердой и жидкой фазы 1:100. (отделение проводилось диализом).

Табл. 7. Содержание обменных катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$  в различных засоленных почвах, предварительно насыщенных ионами кальция и натрия (ёмкость поглощения). (1) Место взятия образцов, номер разреза, тип почвы и глубина горизонта в см. (b-f смотри в таблице 2). (2) Коллоидная фракция в %. (3) Ионная сила равновесного раствора в моль/л. (4) pH равновесного раствора. (5) Ёмкость поглощения в мг.экв./100 г почвы или физической глины, насыщенных ионами кальция или натрия. \* Количество частичек менее  $1\mu$ .

Табл. 8. Ёмкость поглощения На-препаратов глинистых минералов в зависимости от способа подготовки глинистых минералов. \* (1) Глинистый минерал. Способ подготовки. а)  $\text{Na}^+$  мг.экв./л. равновесного раствора. 0) Ёмкость поглощения. (2) Бентонит, насыщенный непосредственно раствором  $\text{NaCl}$ , насыщенный  $\text{NaOH}$  через Н-бентонит. (3) Иллит, насыщенный непосредственно раствором  $\text{NaCl}$ , или  $\text{NaOH}$  через Н-иллит. (4) Каолинит, насыщенный  $\text{NaOH}$  через Н-каолинит. \* Определение проводилось в суспензии при соотношении твердой и жидкой фазы в 1:100, отделение производилось диализом.

Табл. 9. Влияние предварительной подготовки почвы на величину емкости поглощения, определенную методом изотопного разведения. (1) Место взятия образцов, номер разреза, тип почвы и глубина горизонта в см. (a-f смотри в таблице 2). (2) Предварительная обработка раствором  $\text{CaCl}_2$  с pH 7 или раствором ацетата кальция с pH 8,2. (3) Ёмкость поглощения в мг.экв./100 г.

Табл. 10. Воспроизводимость данных ёмкости поглощения, определенной методом изотопного разведения в образцах солончак-солонца из Апая, взятых в различное время. (1) Место взятия образцов, номер разреза и глубина горизонта в см. (2) Ёмкость поглощения в мг.экв./100 г. (3) Рассеивание в %. \* После предварительного насыщения  $\text{CaCl}_2$ .